

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-329067

(P2001-329067A)

(43) 公開日 平成13年11月27日 (2001.11.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デマコト* (参考)
C 08 J 3/12	1 0 1	C 08 J 3/12	1 0 1 4 F 0 7 0
	CEY		CEY
// C 08 L 33:04		C 08 L 33:04	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-149069 (P2000-149069)

(22) 出願日 平成12年5月19日 (2000.5.19)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 松村 浩二

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 島谷 明弘

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル系重合体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ハンドリング性、流動性、耐ブロッキング性などの粉体特性に優れ、かつ他の樹脂との熔融混練時の再分散性に優れ、フィッシュアイの発生量が少ない粉体を得る。

【解決手段】 アクリル系重合体を主成分とする乳化重合ラテックスを、乾燥器内に噴霧するとともに、乾燥器の入口部から乾燥用空気を送り込み、前記ラテックスを乾燥させてアクリル系重合体の粉体を得、この粉体を乾燥器の出口部より回収するアクリル系重合体の製造方法において、上記ラテックスの噴霧をスプレーノズルにより行い、前記乾燥器入口部付近の空気温度を200℃未満とし、かつ乾燥器の出口部付近の空気温度を、上記乳化重合ラテックスの最低成膜温度に30℃を加えた温度未満とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル系重合体を主成分とする乳化重合ラテックスを、乾燥器内に噴霧するとともに、乾燥器の入口部から乾燥用空気を送り込み、前記ラテックスを乾燥させてアクリル系重合体の粉体を得、この粉体を乾燥器の出口部より回収するアクリル系重合体の製造方法において、

上記ラテックスの噴霧をスプレーノズルにより行い、前記乾燥器入口部付近の空気温度を200℃未満とし、かつ乾燥器の出口部付近の空気温度を、上記乳化重合ラテックスの最低成膜温度に30℃を加えた温度未満とすることを特徴とするアクリル系重合体の製造方法。

【請求項2】 上記ラテックスの最低成膜温度が50℃以上であることを特徴とする請求項1に記載のアクリル系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリル系重合体を主成分とする乳化重合ラテックスから、アクリル系重合体の粉体を製造する方法に関する。詳しくは、流動性などの粉体特性が良好で、かつ他の樹脂と熔融混練する際の再分散性が良好な粉体を得ることができるアクリル系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】塩化ビニル樹脂等の各種プラスチック製品の改質剤として用いられるアクリル系重合体は、一般に、乳化重合により製造される。そして、乳化重合後のアクリル系重合体は、最終的に他の樹脂と熔融混練して用いられるために、乳化重合後の乳化重合ラテックス（以下、単にラテックスとする）から粉体として回収される。このようなラテックスからアクリル系重合体（ポリマー）を粉体で回収する方法として、ラテックスを直接熱風中に噴霧して乾燥する噴霧乾燥法がある。

【0003】そして、このようにして得られた上記アクリル系重合体の粉体（以下、単に粉体とする場合がある）としては、改質剤として用いるために、次の示すような粉体性能を有することが要求される。

（1）粉体取り扱い時のハンドリング性、流動性、耐ブロッキング性が優れること。（以下、これらの特性を粉体特性とする。）

（2）塩化ビニル樹脂等の他の樹脂と熔融混練した際の分散性（以下、再分散性とする）に優れ、改質剤の未分散物に起因する魚の目状の欠陥（以下、フィッシュアイとする）の発生が少ないこと。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記（1）の粉体特性は、粉体の粒子径が小さい程、また粉体の構造が粗な程悪化するのに対し、上記（2）の再分散性については、逆に粉体の粒子径が小さい程、また粉体の構造が粗な程良好となるものである。したがって、このような両者の

相反する粉体の品質要求を満足できる粉体を得ることができる乾燥装置の運転条件が必要となる。

【0005】例えば、特願平8-169914号公報においては、開始剤と後接触反応したラテックスを噴霧乾燥する方法において、乾燥器の出口温度を、ポリマーのガラス転移温度（以下T_gとする）を基準に設定する方法が記載されている。しかしながら、この方法においては、ラテックスの噴霧方法として、回転ディスクを使用しているため、得られる粉体の粒子径が小さく、流動性に劣るという問題があった。また、この回転ディスクを用いて粒子径の大きな粉体を回収しようとすると、微粉、粗粉が増加し粒度分布が極端に広くなり易く、その結果粉体性能の低下を招くことがあった。また、乾燥器の出口温度をポリマーのT_gで規定しているため、粉体の正確な粉体構造の制御ができず、結果、粉体特性および再分散性を良好にすることができないという問題があった。これは、粒子の平均的なT_g（見掛けのT_g）を用いた場合においても同様であった。これは、近年、得られるアクリル系重合体の粉体においては、改質剤としても多様な性能を要求されるため、そのポリマー構造は多層構造を有しているものが多く、このような多層構造体においては、一般的にT_gが特定できないためであると考えられる。

【0006】このように、上記（1）の粉体特性および（2）の再分散性の両特性が優れた粉体を得るのは難しく、このような粉体性能を満足できる粉体を得ることができる乾燥装置の運転条件は、未だ報告されていないのが現状である。

【0007】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、アクリル系重合体を主成分とするラテックスを噴霧乾燥してアクリル系重合体粉末を得るアクリル系重合体の製造方法において、ハンドリング性、流動性、耐ブロッキング性などの粉体特性に優れ、かつ他の樹脂との熔融混練時の再分散性に優れ、フィッシュアイの発生量が少ない粉体を得ることができる運転条件を設定し、各種プラスチック樹脂の改質剤として好適なアクリル系重合体粉末を得ることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、アクリル系重合体の粉体特性および再分散性は、粉体の粒子径および粉体を構成するポリマー構造に大きく影響されることに着目し、鋭意検討の結果、乾燥器内へのラテックスの噴霧方法に、スプレーノズルを用いることによって噴霧する液滴の粒径を制御すると共に、乾燥器内の温度を特定温度に設定すること、特に、乾燥器の出口付近の温度を、ラテックスの最低成膜温度（以下、MFTとする）を基準に設定することにより、得られるアクリル系重合体の粉体特性と、再分散性を向上できることを見出し本願発明を完成した。即ち、本発明のアクリル系重合体の製造方法は、アクリル系重合体を主成分とする乳化

重合ラテックスを乾燥器内に噴霧するとともに、乾燥器の入口部から乾燥用空気を送り込み、ラテックスを乾燥させてアクリル系重合体の粉体を得、これを乾燥器の出口部より回収するアクリル系重合体粉末の製造方法において、上記ラテックスの噴霧をスプレーノズルにより行い、前記乾燥機入口の空気温度を200℃未満とし、かつ乾燥機出口の空気温度を、上記乳化重合ラテックスの最低成膜温度に30℃を加えた温度未満とすることを特徴とする。また、上記の製造方法においては、噴霧乾燥するラテックスの最低成膜温度が50℃以上であることが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明に用いられる乾燥器について説明する。この乾燥器は、少なくとも乳化重合により得られたラテックスを容器内に噴霧導入するスプレーノズルと、噴霧されたラテックスを乾燥させる乾燥用空気を導入する入口部と、空気および乾燥後の粉体の排出口となる出口部とを備えてなるものである。また好ましくは、上記スプレーノズルが乾燥器上部に設けられ、上記入口部が噴霧されたラテックスに乾燥用空気があたるように乾燥器上部に設けられ、上記出口部が乾燥器下部に設けられ、乾燥用空気が乾燥器の上部から下部に下降し流れるようにされたものを用いることが好ましい。また、このような乾燥器の全体形状は特に限定されるものではなく、その容量も特に制限がなく、実験室で使用するような小規模なスケールから、工業的に使用するような大規模なスケールまでいずれにも使用することができる。

【0010】上記スプレーノズルとしては、噴霧するラテックスに0.1～20MPaの圧力をかけ、ノズルから高速で噴出させて微粒化することができる圧力ノズルなどが好ましく用いられる。特に、噴霧するラテックスに旋回流を与えて噴出させる加圧旋回ノズルが好ましい。このスプレーノズルにおいては、ラテックスを微粒化する際の噴霧圧力を調整することによって、得られる粉体の粒子径を調整することができ、所望の粉体性能が得られる粒子径となるように、ラテックスを噴霧することができる。所望の粉体性能が得られる粒子径としては、後述のポリマーの構造にもよるため、そのときのラテックスのMFT等に応じて適宜調整される。またこのような方法によれば、従来例のような回転ディスクを用いた噴霧方式に比較して大きな粒子径の粉体を得ることができる。

【0011】上記乾燥器の入口部分付近の空気温度（以下、入口温度とする）としては、200℃未満であることが好ましく、より好ましくは190℃以下であることが好ましい。200℃より高い場合は、得られる粉体の表面部分の融着が進行し、熔融混練時の再分散性が低下し、フィッシュアイ発生量の増加を招き好ましくない。また 上記入口温度の下限は特に制限はしないが 後述す

る乾燥器出口部の温度が所定の温度範囲内となるように適宜設定され、好ましくは140℃以上とすることが好ましい。上記入口温度が140℃未満であると、乾燥用空気の風量が極端に増加してしまう。

【0012】上記乾燥器の出口部分付近の空気温度（以下、出口温度とする）は、上記ラテックスのMFTに30℃を加えた温度未満であることが好ましい。特に好ましくはMFTに20℃を加えた温度未満とする。ここで、ラテックスのMFTとは、ラテックスからフィルムを製膜する際透明な連続フィルムを形成することが可能な状態になる最低温度のことであり、ラテックス粒子表面のTgを代表する値である。また、MFTは粉体構造の決定因子であるラテックスのポリマー粒子表面の付着力に相関し、前記付着力を示す指標ともなる。

【0013】このように、MFTを基準とした温度設定をすることで粉体のポリマー構造を制御できる、すなわち粉体の流動性および再分散性などの特性を制御することができる。また、多層ポリマー構造とされたラテックスにおいても、同様に粉体の粉体特性および再分散性を制御することができる。よって、乾燥器の出口温度をMFTに30℃を加えた温度未満とすれば、組成の異なるラテックスを乾燥させて粉体を得る場合においても、粉体特性及び再分散性の良好な粉体を得ることができる。上記温度が、ラテックスのMFTに30℃を加えた温度より高い場合、粉体の表面部分の融着が進行して、粉体の熔融混練時の再分散性が低下するためフィッシュアイ発生の増加を招き好ましくない。また、乾燥器 出口の空気温度の下限は、特に制限しないが50℃より高いことが好ましい。50℃以下であると、乾燥不十分な粉末になり好ましくない。

【0014】上記ラテックスのMFTの測定方法としては、まず、水平に設置したアルミニウム製板の両端に、加熱または冷却装置を設け、アルミニウム製板に温度勾配を持たせる。次に、前記温度勾配を持たせたアルミニウム製板の上に、ラテックスを均一に薄く広げ乾燥させた後に、ラテックスが透明な連続フィルムを形成する最低の温度を測定し、これをMFTとする。

【0015】このようにして得られる粉体の粒子径は、粉体のポリマー構造にもよるため、一概に定義できないが、Tg（もしくはMFT）が低いものは本質的に粉体性能が悪いため、ガラス転移温度（もしくはMFT）が高いものに比較し粒子径を大きめに設定する必要がある。よって、粒子径は好ましくは、60～300μm、より好ましくは100～200μmとされる。粒子径が60μm未満では、微粉の増加などにより、粉体のハンドリング性、流動性、耐ブロッキング性の低下を招き、300μmを超えると、塩化ビニル樹脂などの樹脂粉末と混合する際、分級し易くなり均一に混合できなくなる。

【0016】上記アクリル系重合体粉末の製造方法おい

て用いられるアクリル系重合体を主成分とする乳化重合ラテックスは、特に制限されないが、MFTが20℃以上のものが好ましい。MFTが20℃より低い場合は、乾燥器出口温度が50℃以下となり乾燥不十分となる。このようなラテックスは、具体的に、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、プロピルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、グリシジルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリルなどのアクリル系単量体を1種又は2種以上を共重合、シード重合、またはグラフト重合し複合化した樹脂組成物のことである。好ましくは、上記アクリル系単量体を50重量%以上含むことが好ましい。

【0017】また、上記アクリル系単量体以外の単量体として、スチレン、 α -メチルスチレン、1,3ブタジエン、酢酸ビニル、ビニルピリジン等乳化重合に使用できる単量体を少量組み合わせ使用することも可能である。その他、ジビニルベンゼン 1-3ブチレンジメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレートなどの架橋剤、メルカプタン類、テレペン類といった連鎖移動剤を併せて使用することも可能である。

【0018】上記アクリル系重合体の乳化重合に使用する重合開始剤としては、特に限定されないが過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性過硫酸、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド、キュメインヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシドなどの有機過酸化物を一成分としたレドックス系開始剤を使用できる。

【0019】上記アクリル系重合体の乳化重合に使用する乳化剤としては、特に限定されないが不均化ロジン酸、オレイン酸、ステアリン酸などの高級脂肪酸のアルカリ金属塩、ドデシルベンゼンスルホン酸などのスルホン酸アルカリ金属塩を1種又は2種以上を組み合わせ使用できる。上記アクリル系重合体の粉体の製造方法に使用されるラテックスの乳化重合方法や乳化重合条件に特に制限はなく、従来公知の方法や条件において実施することができる。

【0020】また、上記ラテックスは単独でも良いが、複数のラテックスの混合物であっても良い。また、乾燥器内での酸化防止のため噴霧するラテックスに適当な酸化防止剤や添加剤を加え、噴霧乾燥することもできる。更には、得られるアクリル系重合体粉体の耐ブロッキング性、嵩比重等の粉体性能を向上させるためシリカ、タルク、炭酸カルシウム、などの無機質充填剤やポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等を添加して噴霧乾燥することもできる。

【0021】本発明のアクリル系重合体の製造方法においては、上記温度調整された乾燥器内に、上記スプレーノズルにより上記乳化重合ラテックスを噴霧し、これを乾燥して出口部分から回収することにより、所望の粉体性能を有するアクリル系重合体の粉体を得ることができる。なお、アクリル系重合体粉末の製造方法においては、噴霧方式、乾燥器入口、出口の空気温度の範囲を規定した以外は噴霧乾燥装置、方法、条件などは特に制限されるものではない。

【0022】このように、本発明のアクリル系重合体の製造方法においては、アクリル系重合体粉末の粉体性能が、得られるアクリル系重合体（ポリマー）の組成に係ることから、このようなポリマーの組成を、ラテックスのMFTを基準として乾燥器内の温度を調整することと制御し、これを利用して上記のごとく乾燥器内部の温度条件を特定し、またラテックスをスプレーノズルを用いて噴霧して粒径を制御するものである。よって、上記アクリル系重合体粉末の粉体の製造方法においては、粉体取り扱い時のハンドリング性、流動性、耐ブロッキング性等の粉体特性、および塩化ビニル樹脂等の他の樹脂と熔融混練した際の分散性に優れ、フィッシュアイの発生が少ないアクリル系重合体粉末を製造することができる。

【0023】

【実施例】以下実施例にもとづき本発明を説明する。なお、実施例、比較例中の部数は特にことわりがない限り重量部を表すものである。アクリル系樹脂組成物の合成を行い、得られたラテックスの最低成膜温度（MFT）を測定後、噴霧乾燥し粉体を回収して、各種物性の評価を行った。乾燥器出口温度、乾燥器入口温度、評価結果をあわせて表1に示す。

【0024】（実施例1、2及び比較例1、2、3）

（1）アクリル系樹脂組成物の合成

反応器内に、メチルメタクリレート85部、ブチルメタクリレート15部、*tert*-ドデシルメルカプタン0.003部、アルケニルコハク酸カリウム1.5部、脱イオン水190部を仕込み、窒素置換を行った後、攪拌しながら昇温を開始した。その後、反応器内の温度が40℃に到達した時点で過硫酸カリウム2.0部、脱イオン水10部の混合物を反応器内に投入し重合を開始し、200分保持した後、得られたラテックスを反応器内より取り出した。

【0025】（2）MFTの測定

最低成膜温度測定装置（高林理化（株）製）を使用して、上記ラテックスのMFTを測定した。このときの測定温度条件を、低温側20℃、高温側180℃とした。測定の結果、ラテックスのMFTは85℃であった。

【0026】（3）噴霧乾燥

上記ラテックスを乾燥器に導入し噴霧乾燥した。このときの乾燥器としては、直胴部内径3.5m、直胴部高

さ4m、コーン部高さ2.8mのものを、噴霧装置としては、加圧ノズル（噴霧圧力 2.4Mpa）を用いた。このときのラテックス供給速度、加熱ガス量、乾燥器入口温度、出口温度を表1に示す。

【0027】(4) 各種物性評価

【粉末平均粒子径】日本工業規格（JIS 第40号）によって規定されている粒度分布評価機器を用い、重量基準のメジアン径（中位径、通常D50と表記される。）を測定した。（積算重量分布曲線の50%にあたる粒子径）

【0028】【粉体流動性】JIS-K-6721で用いられるかさ比重測定器に粉末を50gr入れ、ダンパーを外した際の流動状態を目視で観察し、次の5段階に

塩化ビニル樹脂 (n=1300)	100部
トリメリット酸トリオクチル (花王石鹼 (株) 製 商品名T-80)	80部
Ba-Zn型安定剤 (日産フェロ (株) 製 商品名LTL-45)	1.0部
エポキシ化大豆油 (東京ファイン (株) 製 商品名NF-3000)	5.0部
酸化チタン (石原産業 (株) 製 商品名R-830)	2.0部
カーボンブラック	0.1部

【0030】(実施例3.4 比較例4)

(1) アクリル系樹脂組成物の合成

反応器内に、メチルメタクリレート46部、ブチルアクリレート9部、tert-ドデシルメルカプタン0.01部、アルケニルコハク酸カリウム1.0部、脱イオン水190部を仕込み、窒素置換を行った後、攪拌しながら昇温を開始し、反応器内の温度が、40℃に到達した時点で過硫酸カリウム2.0部、脱イオン水10部の混合物を反応器内に投入し重合を開始した。その後、120分保持した後、メチルメタクリレート37部、ブチルアクリレート8部の混合物を60分かけて反応器内に仕込み100分保持した後反応器内より取り出した。

【0031】(2) MFTの測定

実施例1と同様の方法で行った。測定の結果、ラテックスのMFTは72℃であった。

(3) 噴霧乾燥

実施例1と同様の方法で行った。ラテックス供給速度、加熱ガス量、乾燥器入口温度、出口温度を表1に示す。

(4) 各種物性評価

実施例1と同様の方法で行った。

【0032】(実施例5、6 比較例5)

(1) アクリル系樹脂組成物の合成

反応器内に、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスファイト1.5部、水酸化カリウム0.01部、脱イオン水200部を仕込み、窒素置換を行った後、メチルメタクリレート25部、キュメインハイドロパーオキサイド0.003部を攪拌しながら添加し昇温を開始した。その後、反応器内の温度が、50℃に到達した時点でナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.3部、

分けて評価した。

◎・・・極めて良好

○・・・かなり良好

△・・・良好

×・・・不良

【0029】【フィッシュアイ評価】以下に示す配合からなる樹脂を、8インチロール（150℃）を使用し4分間熔融混練した後、上記得られたアクリル樹脂粉末を2.0部添加し更に5分間熔融混練して板状の樹脂を切り取りフィッシュアイ評価用試片を作製した。その後、作製した試片中に含まれる単位面積当たりのフィッシュアイの発生量（個/16cm²）を樹脂の後部から光をあてて目視により評価した。

脱イオン水10部の混合物を反応器内に投入し重合を開始し、100分保持した。その後、スチレン30部、ブチルアクリレート25部、tert-ドデシルメルカプタン1.0部、キュメインハイドロパーオキサイド0.003部の混合物を100分かけて反応器内に仕込み120分保持した。その後、メチルメタクリレート20部、キュメインハイドロパーオキサイド0.003部の混合物を60分かけて反応器内に仕込み100分保持した後反応器内より取り出した。

(2) MFTの測定

実施例1と同様の方法で行った。測定の結果、ラテックスのMFTは62℃であった。

(3) 噴霧乾燥

実施例1と同様の方法で行った。ラテックス供給速度、加熱ガス量、乾燥器入口温度、出口温度を表1に示す。

(4) 各種物性評価実施例1と同様の方法で行った。

【0033】(比較例6) 回転ディスク噴霧方式（回転数15000rpm）の乾燥器を用いた以外は、実施例3と同様の方法で行なった。結果、平均粒子径は50μmであったが、微粉、粗粉が増加し流動性が低下することが確認された。

(比較例7) 回転ディスク方式により粒子径100μm程度の粉を得るため、回転数6500rpmにした以外は比較例4と同様の方法を行なった。結果、未乾燥の液滴が壁面に付着し、噴霧したラテックスを全量乾燥粉体として回収できなかった。

【0034】

【表1】

	実施例						比較例						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
最低成膜温度 (°C)	85	85	72	72	62	62	85	85	85	72	62	72	62
フィックス供給速度 (kg/hr)	45	45	50	50	55	55	45	45	31	50	55	50	55
加熱ガス送風機 (N・m ³ /hr)	800	800	800	850	900	900	1200	1100	850	1000	1000	810	1000
乾燥機入口温度 (°C)	160	185	160	185	160	185	195	205	195	205	205	160	205
乾燥機出口温度 (°C)	70	80	60	80	60	80	120	120	120	105	100	60	100
平均粒子径 D ₅₀ (μm)	95	102	85	91	110	106	96	98	101	88	118	50	(100)
流動性	○	○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	◎	×	—
フィッシュアイ量 (個/16cm ²)	65	90	5	18	2	10	1050	1210	1120	285	120	25	—

【0035】これらの結果から、実施例1～6においては、流動性および再分散性の高い粉体を得られることがわかる。これに比較して、乾燥器内の温度を本発明の規定する範囲外とした比較例1～5においては、粉体の再分散性に劣ることがわかる。また、回転ディスクにより噴霧を行った比較例6においては、粉体の流動性に劣り、また、同様に回転ディスクを用い、粒子径を大きく設定した比較例7においては、粉体を回収することができなかった。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ハンドリング性、流動性、耐ブロッキング性などの粉体特性に優れ、かつ熔融混練時の再分散性に優れ、フィッシュアイ発生量が少ないアクリル系重合体の粉体を得ることができる。このような粉体特性に優れたアクリル系重合体粉体は、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ABS樹脂、アクリル樹脂、その他各種エンジニアプラスチックなどの耐衝撃改質剤、滑剤等の加工性改良剤として、好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 武井 精二
神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱
レイヨン株式会社東京技術・情報センター
内

(72)発明者 大須賀 正宏
神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱
レイヨン株式会社東京技術・情報センター
内

Fターム(参考) 4F070 AA32 AC12 AE28 DA34 DC07
DC11